Zur Kenntnis organischer Ammoniumsalze.

1. Molekulargrößen von Ammoniumsalzen.
2. Chromoisomerie von Phenylakridoniumsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

O. K. Hofmann

aus **Dresden.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 12. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die mir bei der Ausführung der Arbeit gegebenen Ratschläge und das mir in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

Allgemeiner Teil 9

Experimenteller Teil 23

1. Molekulargrößen und Absorptionsverhältnisse bei Ammoniumhaloiden 23

2. Akridoniumsalze 32

a) Feste Salze und ihre polychromen Formen 32

1. Methylphenylakridoniumsalze 32

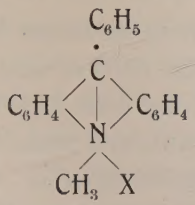
2. Phenylakridoniumsalze 38

b) Molekulargewichte von Akridoniumhaloiden 41

c) Optisches Verhalten der Akridoniumsalze 45

Allgemeiner Teil.

In einer Untersuchung über N-Methylphenylakridoniumsalze



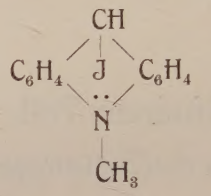
haben Hantzsch und Leupold nachgewiesen[1]), daß die Haloidsalze sehr verschiedene Farben, aber auch in indifferenten Medien sehr verschiedene Molekulargrößen besitzen. So erwies sich das gelbe N-Methylphenylakridoniumchlorid in der gelben Chloroformlösung monomolekular, aber das rotbraune Jodid in der rotbraunen Chloroformlösung trimolekular. Hantzsch und Leupold haben daher die Farbverschiedenheit dieser Salze auf Polymerie zurückgeführt, aber gleichzeitig bereits angedeutet[2]), daß der Polymerie vielleicht auch eine Isomerie zugrunde liegen könnte und deshalb keine Formeln für diese polymeren Salze aufgestellt. Etwas später hat Tinkler[3]) auf Grund ähnlicher Molekulargewichtsbestimmungen in Diphenylamin und Chloroform derartige polymere Jodide mit Hilfe des dreiwertigen Jodes, analog den schon früher dargestellten Additionsprodukten von Di- und Trijodmethan an Chinolin[4])

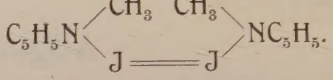
[1]) Berl. Ber. **42**, 68 (1909).
[2]) l. c., Anm. S. 69.
[3]) J. Lond. Chem. Soc. **95**, 921 (1909); Chem. Centr. 1909, II, S. 371.
[4]) Berl. Ber. **16**, 202, 880 (1883).

strukturell formuliert und sogar das als monomolekular angenommene Akridinjodmethylat durch eine ähnliche Formel dargestellt.

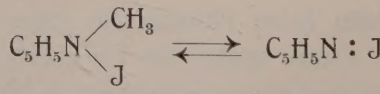
$CH_2(J : NC_9H_7)_2$

$CH(J : NC_9H_7)_3$





Auf die Begründung derartiger Formeln braucht nicht eingegangen zu werden, denn es wird in dieser Abhandlung nachgewiesen werden, daß diese Anschauungen von Tinkler, aber auch die von Hantzsch und Leupold, nicht haltbar, beziehentlich zu modifizieren sind. Ähnliches gilt für die Auffassung Deckers[1]), wonach Bindung von Jod an Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel innerhalb eines aromatischen Ringes einen Chromophor erzeugen soll, der durch Jonisation wieder zerstört werde, da gewisse in indifferenten Medien farbig gelöste Jodide farblose, wässerige Lösungen geben. Decker hat sogar ohne Rücksicht auf die bekannte Festigkeit der Bindung des Methyls in dem Pyridinmethyljodid zur Erklärung des farblosen und gelben Zustandes derartiger Jodide eine Tautomerie angenommen, z. B. für Methylpyridoniumjodid im Sinne der Formeln



Durch Fortführung der oben genannten Arbeit von Hantzsch und Leupold sollte zunächst die Frage beantwortet werden, in welchem Umfange die nachgewiesene Polymerie Farbverschiedenheiten zu erklären vermag. Dabei wurde zuerst der Molekularzustand von Alkylammonium-

[1]) J. pr. Chem. **79**, 342 (1909).

haloiden in Chloroform genau festgestellt und sodann der Einfluß der Molekulargrößen dieser Salze auf die Absorption ihrer Chloroformlösungen spektroskopisch untersucht. Ähnliches geschah hierauf mit den N-Methylphenylakridoniumhaloiden; zur Feststellung feinerer optischer Unterschiede konnte für diese farbigen Lösungen mit Vorteil die Molekularextinktion mit herangezogen werden.

Die Bestimmung der Molekulargrößen von Alkylammoniumhaloiden in nichtdissoziierenden Medien bot gewisse Schwierigkeiten dar; und zwar zunächst, weil sich die Haloidsalze in den meisten indifferenten Flüssigkeiten nicht oder wenigstens nicht genügend lösen. Als relativ bestes Lösungsmittel erwies sich Chloroform, wenigstens für die höher molekularen Alkylammoniumhaloide. Eine weitere Schwierigkeit zeigte sich darin, daß manche dieser Chloroformlösungen der Ammoniumhaloide sehr geringe Siedepunktserhöhungen, also sehr hohe Molekulargewichte, aufwiesen und daß diese außerdem durch Spuren von Wasser oder Alkohol sehr stark beeinflußt werden. Deshalb mußten die sehr hygroskopischen Salze sehr gut getrocknet und das Chloroform außerdem noch nach einem später zu beschreibenden Verfahren gereinigt werden.

Das wichtigste Resultat dieser Molekulargewichtsbestimmungen ist, daß Alkylammoniumhaloide in Chloroform niemals monomolekular sind, sondern stets viel höhere Molekulargewichte aufweisen. Die Größe des Molekulargewichtes ist aber vom Substitutionsgrade, von der Natur des Halogens, bisweilen sogar von der Konzentration und endlich von der Reinheit des Chloroforms sehr abhängig, da sie durch geringe Mengen von Wasser oder Alkohol sehr herabgedrückt werden.

Alle diese Erscheinungen zeigen, daß es sich bei den Alkylammoniumhaloiden, die doch strukturell völlig gesättigt

sind, nicht um wahre Polymerie handeln kann, wie sie nur bei ungesättigten Körpern auftreten kann und z. B. wie bei dem trimolekularen Aldehyd durch bestimmte Strukturformeln ausgedrückt wird; vielmehr handelt es sich um Assoziationen, die bekanntlich durch die Natur des Lösungsmittels sehr stark beeinflußt werden, indem die am stärksten assoziierten festen Salze beim Übergang in Lösung je nach der größeren oder geringeren dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels mehr oder minder in kleinere Aggregate und schließlich in monomolekulare bez. sogar dissoziierte Formen aufgelöst werden.

Die Methylphenylakridoniumhaloide verhalten sich nun in indifferenten Medien ganz ähnlich. Vor allem wachsen die Molekulargewichte in Chloroform vom Chlorid über das Bromid und Rhodanid bis zum Jodid;[1]) ersteres besitzt etwa das zweifache, letzteres etwa das fünffache Molekulargewicht (also nicht nach den bisherigen, mit nicht ganz reinem Chloroform ausgeführten Versuchen nur das dreifache Molekulargewicht), während das Molekulargewicht des Bromids zwischen dem zwei- und dreifachen, das des Rhodanids zwischen dem drei- und vierfachen liegt. Dieses Schwanken der Molekulargewichte und ihr allmähliches Ansteigen mit der Natur des Halogens, das übrigens auch bei den aliphatischen Haloidsalzen Tetrapropylammoniumchlorid und -jodid nachgewiesen worden ist, weist entschieden auch hier auf Assoziation und nicht auf chemisch gesonderte Polymerie. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß dieselben Haloidsalze, die in dem indifferenten Chloroform stark assoziiert sind, z. B. gerade das N-Methylphenylakridoniumjodid, in dem chemisch aktiveren Pyridin monomolekular gelöst werden und zwar ohne Farbänderung; denn die monomolekulare Pyridinlösung des Jodids ist

[1]) Ganz ähnlich ändert sich bekanntlich die Löslichkeit und die Farbe der Silberhaloide gemäß der Reihenfolge AgCl, AgBr, AgSCN, AgJ.

ebenso rot gefärbt, wie die polymolekulare Chloroformlösung. Hieraus folgt zunächst, daß derartige Jodide nicht die ihnen von Tinkler und Decker zugeschriebenen Strukturformeln mit dreiwertigem Jod besitzen können. Daß die rote Farbe dieser Jodide nicht durch dreiwertiges Jod hervorgerufen wird, geht übrigens auch daraus hervor, daß Sauerstoffsalze, z. B. Akridoniumsulfate, gleich den Jodiden in roten Prismen aufgefunden worden sind.

Sodann handelt es sich um die von Hantzsch und Leupold angenommenen Beziehungen zwischen der Polymerisation — oder richtiger Assoziation — und der Farbe oder Lichtabsorption. Obgleich die meisten Alkylammoniumchloride selbst im Ultraviolett noch sehr wenig absorbieren, so konnte doch für einige etwas stärker absorbierende Jodide durch photographische Aufnahmen im Ultraviolett die Gültigkeit von Beers Gesetz nachgewiesen werden und zwar auch in so verschiedenen Lösungen, in denen ihr Assoziationsgrad verändert ist. Dadurch wird es bereits sehr wahrscheinlich, daß Verschiedenheit des Assoziationsgrades auch bei den farbigen Akridoniumsalzen nur einen sehr geringen optischen Effekt haben kann. Für konzentrierte Lösungen der N-Methylphenylakridoniumsalze konnte, auch in indifferenten Medien, durch Extinktionsmessungen die Ungültigkeit von Beers Gesetz nachgewiesen werden; die Absorption ändert sich sehr wesentlich mit der Verdünnung und zwar ganz unabhängig vom Assoziationsgrade, also z. B. nicht nur in Chloroformlösungen, die stark assoziierte Salze enthalten, sondern auch in Pyridinlösungen, die monomolekulare (also gar nicht assoziierte) Salze enthalten.

Nach diesem wichtigen Befunde kann also die Ursache dieser Farbänderung nicht nach Hantzsch und Leupold sowie nach Tinkler und Decker auf Polymerie oder Assoziation, sondern nur auf Isomerie beruhen; in den

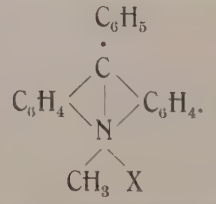
Lösungen sind — ganz unabhängig von etwa vorhandenen Assoziationen — Gleichgewichte von mindestens zwei verschiedenfarbigen Formen vorhanden, die sich innerhalb ein und desselben Mediums mit Veränderung der Konzentration verschieben. Danach wird es höchst wahrscheinlich, daß die verschiedenfarbigen Akridoniumsalze — ähnlich den verschiedenfarbigen Salzen des Nitrophenols, der Violursäure und anderer Oximidoketone — chromoisomere Salze sind. Diese Auffassung wird vollkommen bestätigt durch die erneute eingehende

Untersuchung der festen Akridoniumsalze,

die sich nicht nur, wie bisher, auf die Salze des N-Methylphenylakridoniums und die der verwandten N-Äthyl-, N-Allyl- und N-Benzylbase beschränkte, sondern auch, und zwar mit besonders günstigem Ergebnis, auf die Salze des Phenylakridins ausgedehnt wurde.

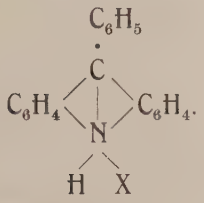
Je nach der Natur der Lösungsmittel, der Konzentration, der Temperatur und anderer Bedingungen, werden sehr viele Salze mit farblosen Anionen in so verschiedener Farbe erhalten, daß man sie geradezu als polychrom bezeichnen kann. Dies zeigen die folgenden beiden Tabellen:

N-Methylphenylakridoniumsalze



Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Nitrit	Sulfit	Fluorid	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid
gelb	gelb	gelb	bräunlich gelb	gelb rot grün braun	gelb grün?	gelb grün-gelb	braun-gelb	hellrot grün	rot

Phenylakridoniumsalze



Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Chlorid	Bromid	Jodid
gelb grün	gelbrot	gelb rot grün	gelb	dunkel- gelb	braungelb

Schon nach dieser Zusammenstellung sind die früheren Anschauungen zu modifizieren. Farbverschiedenheit zeigt sich demnach nicht nur bei den Haloidsalzen und Sulfiten, sondern auch bei Sauerstoffsalzen; so sind namentlich neben den vier Formen des N-Methylphenylakridoniumsulfites die drei gut kristallisierenden Formen des sauren Phenylakridoniumsulfates hervorzuheben; ferner ist zu betonen die auffällige Farbverschiedenheit der Phenylakridonium- und N-Methylphenylakridoniumsalze mit gleichem Kation, die bei den minimalen optischen Veränderungen innerhalb homologer Reihen nicht durch An- oder Abwesenheit des am Stickstoff gebunden Methyls erklärt werden kann, sondern auf die Existenz verschiedenfarbiger Salzreihen von verschiedener Stabilität hinweist. Viele dieser polychromen Formen ein und desselben Salzes sind auch chromotrop, ähnlich den chromotropen Violuraten. Man hat stabile und labile Formen; letztere gehen bisweilen schon im festen Zustande, häufiger aber durch Berührung mit Lösungsmitteln oder schon durch Spuren dieser als Katalysatoren wirksamen Medien in die unter den herrschenden Bedingungen stabileren Formen über. So wird das grüne

N-Methylphenylakridoniumchlorid nur aus Chloroformlösung im Vakuumexsikkator erhalten, und hält sich darin bei Anwesenheit von etwas Chloroformdampf, wird aber an der Luft sehr rasch in das stabile gelbe Salz verwandelt; so erhält man aus der wässerigen Lösung beim Eindunsten zwei Hydrate; zuerst ein grüngelbes Salz mit grüngelbem Strich und später ein fast braunes Salz mit gelbbraunem Strich. Ganz besonders gut zu beobachten ist die Chromotropie beim N-Methylphenylakridoniumsulfit, da dessen polychrome Formen — mit Ausnahme der gelben — ziemlich stabil sind. Die aus Alkohol erhaltene schwarzgrüne Form mit grünlichem Strich scheidet sich aus der anfangs auch grünen Chloroformlösung, wobei diese gelb wird, als ebenfalls gut kristallisiertes rotbraunes Salz mit rotem Strich ab. Beide Salze verändern aber mit der Zeit ihre Farbe und ihren Strich; sie geben schließlich dieselbe braune Form mit braunem Strich, die offenbar ein festes Gleichgewicht oder Mischsalz der roten und der grünen Form darstellt, da dieselbe Farbe als Mischfarbe durch Zusammenreiben des grünen und roten Salzes erzeugt wird. Durch Berühren mit Alkohol oder Äther wird das braune Salz wieder grün, mit Chloroform wieder rot; diese Flüssigkeiten verschieben also das Gleichgewicht nach entgegengesetzten Richtungen. Im Gegensatz zu diesen durch Lösungsmittel wechselseitig umwandelbaren Formen, ist das gelbe Sulfit labil; es entsteht nur unter besonderen im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen und verwandelt sich sehr leicht in das grüne Salz.

Wie diese Verhältnisse in Zusammenhang mit den obigen Tabellen dartun, wird man die polychromen Akridoniumsalze auf drei verschiedene Hauptformen oder Hauptfarben zurückzuführen haben:

1. gelbe Salze, 2. dunkelgrüne Salze, 3. rote Salze,

während die Salze mit Zwischenfarben als Mischsalze von mindestens zwei, eventuell auch drei dieser Formen erscheinen und zwar

die grüngelben bis hellgrünen Salze als Mischsalze der gelben und dunkelgrünen Salze,

die orangen Salze als Mischsalze der gelben und roten Salze,

die braunen Salze als Mischsalze der dunkelgrünen und roten Salze.

Daß derartige Farbtöne sich durch Mischen der Grundfarben herstellen lassen, ließ sich besonders überzeugend durch Vermischen verschiedenfarbiger Salzlösungen nachweisen. So läßt sich eine der gelbroten Chloroformlösung des Phenylakridoniumbromids gleichfarbige Lösung durch Zusatz von roter Jodidlösung zu der gelbbräunlichen Chloridlösung herstellen. Die verschiedenfarbigen Lösungen sind natürlich Lösungsgleichgewichte polychromer Salze, die durch die spezifische Natur der Medien verschieden weit verschoben sind. Als besonders charakteristisch seien die Lösungen des N-Methylphenylakridoniumsulfites angeführt, dessen polychrome Formen natürlich in Lösung identisch, aber je nach der Natur der Medien sehr verschiedenfarbig sind.

Farbe der Lösungen von N-Methylphenylakridoniumsulfit.

Lösung	Äthylalkohol absolut	Äthylalkohol H_2O-haltig	Amylalkohol	Eisessig	Dichloräthylen[1]	Acetonitril	Nitromethan	Nitrobenzol
konz.	rot	grüngelb	grünbraun	rot	grün	goldgelb	gelbbraun	braun
verd.	gelb	gelb	grüngelb	gelb	hellgrün	gelb	gelb	gelb

[1]) Ganz analog verhält sich Acetylentetrachlorid.

Die drei Formen gelb, grün und rot sind hier also unter gewissen Bedingungen auch in Lösung zu erhalten und sie können sogar durch passende Operationen, z. B. Ausfrierenlassen oder Fällung mit Äther, im Augenblicke der Abscheidung in gleichfarbige feste Salze übergeführt werden, die aber dann natürlich häufig labil sind und sich rasch in eine andersfarbige Form umwandeln. So scheidet die konzentrierte rote Lösung in Eisessig beim Abkühlen ein braunes Kryohydrat, die verdünnte gelbe Lösung dagegen ein gelbes Kryohydrat ab. So wird aus der gelben, verdünnten Nitrobenzollösung durch Äther die gelbe labile Form, aus konzentrierten Lösungen sofort die grüne Form gefällt, die sich aus der gelben Form sehr rasch bildet. Äther beeinflußt je nach seinem Wassergehalt die Farbe des sich darin ausscheidenden Sulfits: beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung von Phenylmethylakridol wird bei völligem Ausschluß von Wasser die braune Form, bei Verwendung des gewöhnlichen wasserhaltigen Äthers die grüne Form gefällt. Die absolut alkoholische Lösung ist rot; kurzes Stehenlassen an der Luft genügt aber, um die Farbe der Lösung durch Anziehung von Wasser in gelbgrün übergehen zu lassen; derartige Beobachtungen machen auch die ohnedem merkwürdige Erscheinung verständlich, daß das N-Methylphenylakridoniumsulfit und auch andere Salze bei anscheinend gleicher Darstellungsweise oft verschiedene Farbe und verschiedenen Strich besitzen können. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um katalytische Wirkungen, die das Gleichgewicht der Mischformen ganz beträchtlich verschieben können. In den Lösungen wird natürlich das Gleichgewicht der polychromen Salze durch jedes Lösungsmittel in ganz bestimmter Weise verschoben; die resultierende Absorption ist unabhängig vom festen Zustande, sodaß alle polychromen Salze in demselben

Medium optisch identisch sind. Aber auch aus ein und derselben Lösung scheiden sich oft zwei verschiedenfarbige Salze von gleicher Zusammensetzung gleichzeitig ab, wieder ein Zeichen, daß solche Lösungen Gleichgewichte polychromer Formen enthalten. So scheidet die rote Lösung von Phenylakridin in verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure oder auch des festen roten und des festen grünen sauren Phenylakridoniumsulfates große grüne und rote Kristalle ab, die nebeneinander bestehen, sich aber merkwürdigerweise in festem Zustande partiell in ein Pulver des gelben Salzes umwandeln.

Auch sogenannte indifferente Lösungsmittel verändern die Farbe der Salze bisweilen durch Anlagerung, was natürlich wieder chemisch zu erklären ist: eine an sich labile Form wird durch Addition eines Mediums stabilisiert. So liefert das braungelbe Phenylakridoniumjodid eine rubinrote Chloroformverbindung, welche dem roten, ohne Chloroform kristallisierenden N-Methylphenylakridoniumjodid überaus ähnlich ist; es wird also aus dem braungelben Mischsalz das nicht an sich, sondern nur in Verbindung mit Chloroform beständige rote Jodid erzeugt. Das Lösungsgleichgewicht der polychromen Salze wird häufig auch schon durch Konzentrationsänderungen verschoben; so in folgenden Fällen, in denen Lösungen nahe verwandter Salze durch gleiche Verdünnung ihre Farbe verschieden verändern:

N-Methylphenylakridoniumchlorid in Chloroform konzentriert grüngelb, verdünnt gelb.

N-Methylphenylakridoniumjodid in Chloroform konzentriert rot, verdünnt rotgelb.

N-Methylphenylakridoniumchlorid in Pyridin konzentriert grünbraun, verdünnt grünlichgelb.

N-Methylphenylakridoniumjodid in Pyridin konzentriert rot, verdünnt gelb.

Wegen der beschränkten Löslichkeit in Wasser ließen sich von den N-Methylphenylakridoniumhaloiden nur das Chlorid und Bromid in konzentrierten Lösungen vergleichen, alsdann ist aber die gleichkonzentrierte Lösung des Bromides deutlich braunstichiger als die des Chlorides. Eine gelbgrüne Lösung des Chlorides in Wasser, entsprechend der des in festem Zustande erhaltenen gelbgrünen Hydrates, war nicht zu erhalten; die konzentrierte Lösung ist gelbbraun, wie das in festem Zustande erhaltene gelbbraune Hydrat. Verdünnte Lösungen des Chlorides sind rein gelb. Diese Erscheinungen bei den festen Salzen und Lösungen sind also nur durch Verschiebung der Gleichgewichte bez. Bildung fester Lösungen zwischen gelbem, grünem, vielleicht auch rotem Salz zu erklären. Hantzsch und Leupold[1]) führten derartige Erscheinungen ohne Kenntnis dieser komplizierten Verhältnisse auf Depolymerisation und anscheinend „antiauxochrome“ Wirkung von Kristallwasser zurück.

Aber auch solche Lösungen, die dem Auge gleichfarbig erscheinen, verändern sich optisch mit der Verdünnung, wie sich durch Bestimmung der Molekularextinktionen ziffernmäßig feststellen ließ; man gelangt so zu dem wichtigen Nachweis, daß für Lösungen von N-Methylphenylakridoniumsalzen Beers Gesetz nicht oder nur in sehr verdünnten Lösungen gültig ist und zwar unabhängig vom Assoziationsgrade, wodurch, wie schon oben bemerkt, bewiesen ist, daß die polychromen Lösungen der Akridoniumsalze Isomere und nicht Polymere enthalten. Da nun die Farbe vieler fester Salze gleich der ihrer Lösungen in gewissen Medien ist (der gelben Alkohollösung des N-Methylphenylakridoniumchlorides enspricht das feste gelbe, stabile

---

[1]) Berl. Ber. **42**, S. 71 (1909).

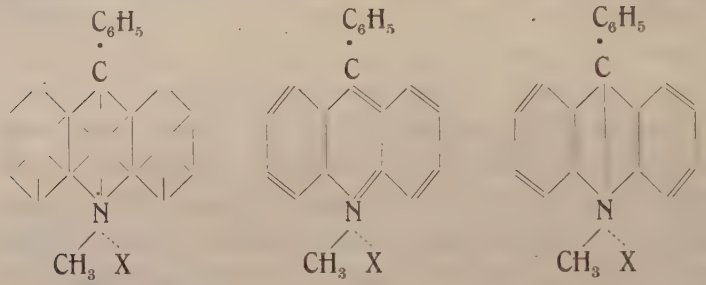
Salz, der grünen konzentrierten Chloroformlösung das feste grüne, labile Salz, der roten Lösung des N-Methylphenylakridoniumjodides das feste rote Jodid, der grünen Lösung des N-Methylphenylakridoniumsulfites in Dichloräthylen das grüne Salz, den roten konzentrierten Lösungen in Eisessig und absolutem Alkohol das rote Salz, den verdünnten gelben Lösungen in Eisessig, Nitrobenzol, Acetonitril das gelbe labile Salz), so darf man schließen:

Auch die Farbverschiedenheit der festen Akridoniumsalze beruht auf Isomerie; die polychromen und chromotropen Formen eines und desselben festen Salzes sind Chromoisomere, oder, falls Mischsalze vorliegen, feste Lösungsgleichgewichte von Chromoisomeren.

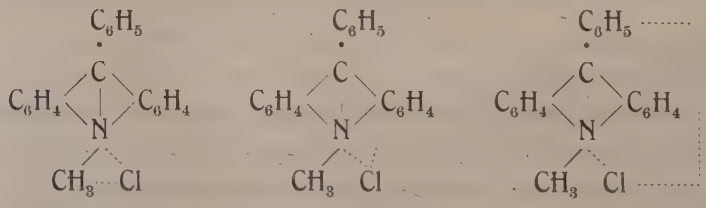
Die Möglichkeit, daß auch Polymerie gewisse Farbänderungen hervorrufen könnte, soll damit natürlich nicht bestritten werden; vor allem ist es wahrscheinlich, daß gewisse Chromoisomere, z. B. die roten Salze sich leichter oder mehr oder weniger weitgehend sich polymerisieren, als andere z. B. die gelben und grünen Salze. Dies wird sogar für die roten Salze im Unterschied zu den grünen gelten, wie durch die eigentümliche Erscheinung angedeutet wird, daß das tiefgrüne N-Methylphenylakridoniumsulfit sich in Chloroform leicht mit tiefgrüner Farbe löst, aus dieser Lösung aber langsam als in Chloroform unlösliches rotes Sulfit herausfällt.

Die Erklärung und Formulierung der chromoisomeren Phenylakridoniumsalze stößt auf noch größere Schwierigkeiten als bei den meisten anderen Chromoisomeren. Berücksichtigt man die Tatsache, daß derartige Chromoisomerien bisher nur bei solchen Ammoniumsalzen beobachtet worden sind, bei denen der Ammoniumstickstoff in einen ungesättigten CO-Gruppen enthaltenden Ring eingefügt ist und

faßt die gelben, roten und grünen Salze als gesonderte Typen auf, so könnte man sie vielleicht auf Verschiedenheit der Bindungen innerhalb des Pyridinringes — also auf Allodesmie — zurückführen im Sinne der drei Strukturformeln:



Vielleicht könnte aber statt einer derartigen Strukturisomerie, die doch, wenigstens unter gewissen Bedingungen, die Existenz gesonderter strukturisomerer Pyridin- und Benzolringe bedeutet, eine Nebenvalenzisomerie vorliegen. Die Anionen, z. B. die Halogene, könnten mit verschiedenen Radikalen der Akridoniumionen in Beziehung treten und dadurch Chromoisomere erzeugen, also entweder mit dem Methyl oder mit einem benachbarten Benzolrest oder mit dem in Parastellung befindlichen Komplex, im Sinne der Nebenvalenzformeln:



Experimenteller Teil.

1. Molekulargrößen und Absorptionsverhältnisse von Ammoniumhaloiden.

Die in Chloroform löslichen Alkylammoniumhaloide sind sehr hygroskopisch; sie wurden selbst im Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht wasserfrei und mußten daher durch Überleiten von ganz trockener Luft bei höherer Temperatur entwässert werden. Abgewogene Mengen wurden in einem Bade von Woodschen Metall erwärmt und ein durch Chlorkalzium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Luftstrom so lange durchgesaugt, bis das Salz gewichtskonstant geworden war und sich auch durch eine Halogenbestimmung als trocken und rein erwies. Die Temperatur des Metallbades wurde je nach der Natur des Salzes reguliert und meist zwischen 105—140° gehalten, dabei mußten namentlich äußerst hygroskopische, beziehentlich feuchte Salze — wie Tetrapropylammoniumchlorid — sehr vorsichtig angewärmt werden, da sie sonst schmelzen und alsdann auch bei steigender Temperatur kaum völlig getrocknet werden können. Diese Operation nahm mindestens zwei, manchmal sogar fast fünf Tage in Anspruch.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen der Alkylammoniumhaloide genügte selbst das sonst empfohlene Chloroform „Anschütz“ nicht. Denn durch den darin enthaltenen Alkohol wird nicht nur der Siedepunkt inkonstant oder erst sehr langsam konstant (ganz analog wasser-

haltiger Äther,[1]) sondern es wird auch das Molekulargewicht der in Chloroform gelösten Haloidsalze stets verschieden gefunden; es ist anfangs relativ niedrig und steigt erst mit zunehmender Konzentration langsam bis auf den konstanten Wert, was natürlich bedeutet, daß schon Spuren von Alkohol der Assoziation entgegenwirken.

Einfaches Trocknen von Chloroform durch Chlorkalzium oder geglühtes Kupfersulfat, wie angegeben wird, ist ungenügend. Man erhält aber ein brauchbares Präparat, wenn man das Chloroform zuvor mit Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure ausschüttelt, wodurch der Alkohol entfernt wird. Man kann danach ganz reines Chloroform sehr einfach schon aus gewöhnlichem (natürlich auch aus Anschützschem) Handelspräparat erhalten, wenn man es etwa eine Viertelstunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure durchschüttelt, hierauf mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser wäscht und schließlich in einem fast ganz gefüllten Kolben über frisch geglühter Pottasche trocknet. Dieses Chloroform braucht auch nicht destilliert, sondern nur durch ein getrocknetes Filter gegossen zu werden, um alsdann sofort konstant zu sieden und konstante Molekulargewichte zu ergeben. Nur ist es auch hier natürlich erforderlich, den Einfluß des wechselnden Barometerstandes bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch einen Kontrollapparat mit reinem Chloroform zu eliminieren und die Differenz zwischen beiden Apparaten als Siedepunkterhöhung anzunehmen.

Übrigens ist auch das reinste Chloroform von begrenzter Haltbarkeit. Es wird bald rascher, bald langsamer, etwas gelb unter Bildung von Phosgen. Entwässertes Kupfersulfat bietet beim Aufbewahren keine Vorzüge dar;

[1]) Z. physik. Chem. **21**, 251.

es vermag vor allem nicht, wie alkalische Trockenmittel, die Bildung von Phosgen zu hindern oder dieses Produkt zu beseitigen. Bei dauerndem Aufbewahren im Dunkeln über geglühter Pottasche wurde eine Zersetzung nicht beobachtet.

Die Siedekonstante von Chloroform ist nach den neuesten Arbeiten von Beckmann[1]) zu etwa 3900 bestimmt worden, ein Versuch mit Phenylakridin ergab in Übereinstimmung damit 3925.

Mol.-Gew. Phenylakridin in Chloroform:

s	Δ	L	K
0,652	0,452°	22,2	3925

Bei den folgenden Bestimmungen ist K = 3900 gesetzt worden.

Analytische Daten der zur Verwendung gelangten Salze:

Isoamylammoniumchlorid, dargestellt durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Isoamylamin, in die Salzsäure eingeleitet worden war. Temperatur des Trocknens 130°.

0,3491 g gaben 0,4039 g AgCl

Ber. Cl 28,68

Gef. Cl 28,61.

Diäthylammoniumchlorid: Kahlbaumsches Präparat; Temperatur des Trocknens 120°, etwas gelblich.

0,3278 g gaben 0,4270 g AgCl

Ber. Cl 32,38

Gef. Cl 32,21.

Triäthylammoniumchlorid: Kahlbaumsches Präparat; Temperatur des Trocknens 120°.

---

[1]) Z. physik. Chem. **63**, S. 177 (1908).

0,3122 g gaben 0,3247 g AgCl

Ber. Cl 25,78

Gef. Cl 25,72.

Tetrapropylammoniumjodid. Das Kahlbaumsche Präparat war genügend trocken und wurde daher direkt verwandt.

0,3435 g gaben 0,2560 g AgJ

Ber. J 40,53

Gef. J 40,27.

Tetrapropylammoniumchlorid wurde dargestellt aus dem Jodid durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber in absolut alkoholischer Lösung und nach dem Abdestillieren des Alkohols bei 130° getrocknet.

0,5463 g gaben 0,3550 g AgCl

Ber. Cl 16,01

Gef. Cl 16,07.

Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform: Die getrockneten Salze wurden in Portionen von 0,5—1 Gramm möglichst rasch in kleine Röhrchen gebracht, die mit getrockneten Korkstopfen verschlossen über Phosphorpentoxyd aufgehoben wurden. Ihr Inhalt wurde dann möglichst rasch in das Siedegefäß entleert und die Salzmenge durch Zurückwägen des Röhrchens genau bestimmt; mit je einem solcher Röhrchen wurden auch die obigen Analysen ausgeführt.

Die Auswahl der untersuchten Alkylammoniumhaloide war natürlich durch ihre Löslichkeit in Chloroform bedingt. Als nicht oder zu wenig löslich mußten ausgeschieden werden: Tetramethylammoniumchlorid, Äthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumjodid, Propylammoniumchlorid.

Angewendete Menge Lösungsmittel: 30 g Chloroform.

	Substanz	Δ	M.-G.	Mol. im Liter
Tetrapropylammoniumjodid 1)	0,8517	0,071°	1560	0,136
[Lösung gelb]	0,6700	0,054°	1613	0,243
M.-G. ber. 313 2)	1,208	0,099°	1586	0,193
Tetrapropylammoniumchlorid	1,0617	0,241°	573	0,293
M.-G. ber. 222	0,6866	0,155°	576	0,394
Triäthylammoniumchlorid	0,6460	0,417°	201,5	0,235
M.-G. ber. 137,5	0,6173	0,281°	285,6	0,459
	0,487	0,213°	297,3	0,636
Diäthylammoniumchlorid 1)	0,4685	0,237°	256,8	0,214
M.-G. ber. 109,5	0,3463	0,150°	300	0,372
	0,5131	0,180°	370,5	0,607
2)	0,8098	0,385°	273,5	0,370
	0,8131	0,211°	501	0,741
	0,9440	0,230°	533,5	1,172
Dimethylammoniumchlorid	0,2064	0,104°	258	0,127
M.-G. ber. 81,55	0,8881	0,269°	429,2	0,671
Isoamylammoniumchlorid	0,2902	—	—	0,118
M.-G. ber. 123,5	0,3896	—	—	0,275

Von diesen Salzen verhalten sich die Tetraalkylammoniumhaloide am einfachsten; ihr Molekulargewicht ist nicht abhängig von der Konzentration. Tetrapropylammoniumjodid ist konstant pentamolekular; Tetrapropylammoniumchlorid erscheint wie ein Gemisch von di- und trimolekularem Salz. Da das Chlorid äußerst hygroskopisch ist und da das Molekulargewicht durch Wasser notorisch herabgedrückt wird (ein Salz, das zufolge der Analyse [gef. 14,64 % Cl, ber. 16,01 % Cl] etwa 9 % Wasser enthielt, ergab das viel kleinere Molekulargewicht 392), so ist das Chlorid in Chloroform wahrscheinlich trimolekular, jeden-

falls aber weniger stark assoziiert als das Jodid. Übrigens erscheint Tetrapropylammoniumjodid nach Tinkler[1]) in Diphenylamin auch tetra- oder pentamolekular, während Tetraäthylammoniumjodid in Pyridin nach Walden[2]) nur wenig assoziiert ist, eine Bestätigung dafür, daß die Assoziation sehr wesentlich von der Natur des Lösungsmittels beeinflußt wird.

Triäthyl-, Diäthyl- und Dimethylammoniumchlorid ergeben nach der Tabelle mit steigender Konzentration auch steigende und bisweilen sogar stark abweichende Molekulargewichtsbestimmungen; zum Teil sicher deshalb, weil die meisten dieser Salze außerordentlich hygroskopisch sind. Triäthylammoniumchlorid erscheint etwa dimolekular, Dimethyl- und Diäthylammoniumchlorid im Maximum pentamolekular. Die früheren Bestimmungen an Dimethylammoniumchlorid,[3]) wonach es drei- und vierfach molekular sein sollte, sind deshalb alle durch Wassergehalt etwas zu niedrig ausgefallen.

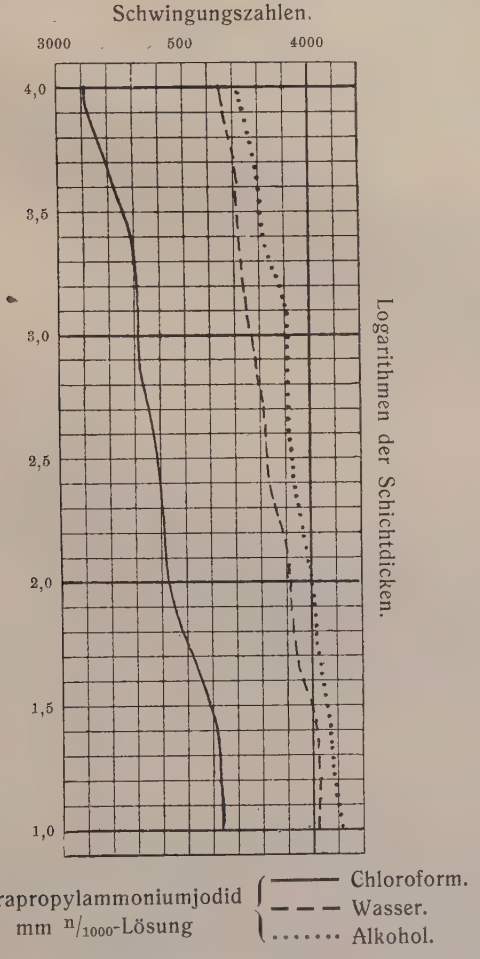
Ganz abweichend und eigenartig verhält sich der einzige in Chloroform genügend lösliche Vertreter der Monoalkylammoniumhaloide. Isoamylammoniumchlorid gab gar keine merkliche Siedepunktserhöhung; da das Salz auch aus Chloroform gut kristallisiert, kann es nicht kolloidal gelöst sein, sondern ist so stark assoziiert, daß der Assoziationsgrad nicht mehr bestimmt werden kann. Übrigens ergaben zwei weitere Versuche mit demselben Salz eine sehr geringe Siedepunktserhöhung, gleichzeitig aber auch eine Gelbfärbung der Lösung, die zwar beim Schütteln mit Wasser wieder verschwand, aber doch eine geringe Zersetzung anzeigte.

---

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **95**, p. 921 (1909); Chem. Centr. 1909 II, S. 371.
[2]) Z. physik. Chem. **55**, S. 332.
[3]) Berl. Ber. **37**, 1045 (1904).

Das allgemeine Ergebnis dieser Molekulargewichtsbestimmungen kann dahin zusammengefaßt werden: In Chloroform sind alle Ammoniumhaloide sehr stark assoziiert;

Tafel I.



die Assoziation wächst umgekehrt mit der Zahl der Substituenten, da die Tetraalkylammoniumhaloide am wenigsten und Isoamylammoniumchlorid am stärksten assoziiert ist.

Ebenso ist die Assoziation stärker bei Jodiden als bei den Chloriden. Kleine Mengen von Wasser oder Alkohol wirken der Assoziation in Chloroform stark entgegen.

Die Absorption der Alkylammoniumhaloide und ihre Beeinflussung durch den Assoziationsgrad ließ sich nur schwierig feststellen, da die meisten Salze nur sehr schwach und nur wenig stärker als Chloroform absorbieren. So konnten nur die sehr konzentrierten Lösungen untersucht werden, in denen die Eigenabsorption von Chloroform relativ zurücktritt.

Am besten lassen sich die Verhältnisse bei den Jodiden verfolgen, die infolge der hohen Eigenabsorption des Jodes am stärksten absorbieren.

Nach Tafel I folgt Tetrapropylammoniumjodid (und ganz analog verhält sich Tripropylmethylammoniumjodid) in Chloroform, aber auch in Alkohol und Wasser, dem Gesetz von Beer; es zeigt sich also, daß die Assoziation die Gültigkeit dieses Gesetzes nicht beeinflußt. Auffallend und vorläufig unerklärt ist aber der große Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption; die Chloroformlösung absorbiert am stärksten, die Alkohollösung am schwächsten. Wahrscheinlich wird dies durch die Bildung von Additionsprodukten zwischen lösenden und gelösten Stoff hervorgerufen.[1])

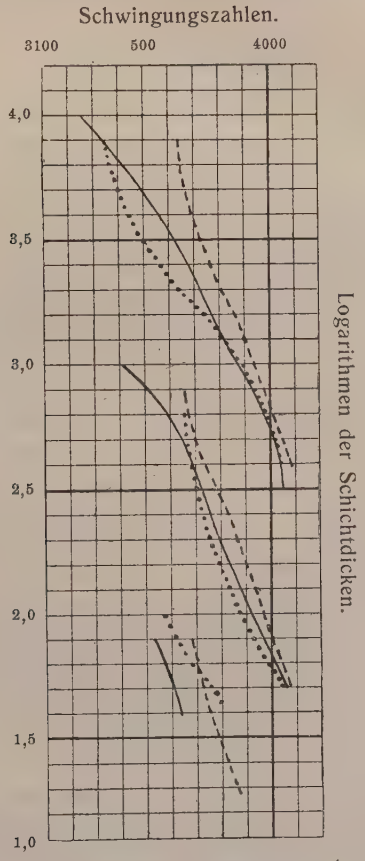
Für Lösungen der Alkylammoniumchloride gilt bei den primären, sekundären und tertiären Salzen, wie Tafel II zeigt, anscheinend Beers Gesetz nicht, doch rührt dies vielleicht nur davon her, daß die Chloride auch in den stärksten überhaupt herstellbaren Lösungen kaum wesentlich stärker als das Lösungsmittel absorbieren, sodaß mit

[1]) Ähnliche Beobachtungen werden im folgenden an Akridoniumsalzen angestellt und weisen auf Assoziation als Ursache hin.

zunehmender Verdünnung die Eigenabsorption des Chloroforms immer stärker hervortritt.

Auch in alkoholischen Lösungen ergaben sich bei den

Tafel II.



——— Isoamylammoniumchlorid in Chloroform (mm $^{n}/_{200}$-Lösung).
····· Diaethylammoniumchlorid in Chloroform (mm $^{n}/_{100}$-Lösung).
— — — Triaethylammoniumchlorid in Chloroform (mm $^{n}/_{100}$-Lösung).

primären bis tertiären Ammoniumhaloiden Abweichungen von Beers Gesetz, die jedoch wegen der hier noch viel geringeren Absorption und nebenher wegen der beschränkten

Löslichkeit der Salze noch schwieriger zu verfolgen sind. Immerhin zeigt der Befund, daß diese Abweichungen, da sie in Chloroform und Alkohol in gleicher Weise vorhanden sind, nicht auf Assoziation zurückgeführt werden können.

2. Akridoniumsalze.

a) Feste Salze und ihre polychromen Formen.

1. Methylphenylakridoniumsalze wurden, wenn nichts anderes bemerkt, nach Bernthsen[1]) oder Hantzsch und Leupold[2]) erhalten. Angeführt sind nur die neuen Beobachtungen, namentlich soweit sie die Existenz von polychromen Modifikationen oder Mischsalzen erweisen.

Rein gelb ist außer dem sauren Sulfat und dem Nitrat auch das Perchlorat, aus Phenylmethylakridol und wässeriger Überchlorsäure leicht in feinen Nadeln zu erhalten. In Chloroform löst es sich wenig, in Wasser und Alkohol reichlicher mit gelber Farbe; die verdünnte Lösung in Pyridin ist gelb, die konzentrierte rotbraun. Analyse: (Bestimmung als $KClO_4$):

0,2355 g gaben 0,0868 g $KClO_4$.

$C_{20}H_{16}O_4NCl$ Ber. ClO_4 26,93

Gef. ClO_4 26,46.

Das Nitrit wird nur gelblichbraun, und zwar sowohl aus der Äther- oder Chloroformlösung des Phenylmethylakridols durch salpetrige Säure, oder auch aus der wässerigen Lösung des Chlorides durch Schütteln mit salpetrigsaurem Silber erhalten.

Chlorid ist wasserfrei bekanntlich bisher nur rein gelb erhalten worden; es kristallisiert indessen aus der konzentrierten — gelbbraunen — wässerigen Lösung nicht nur als

[1]) Ann. Chem. **224,** 22.

[2]) Berl. Ber. **42,** 75 (1909).

das bereits bekannte gelbgrüne Monohydrat mit gelbgrünem Strich, sondern auch noch, freilich in geringer Menge, als gelbbraunes Hydrat mit gelbbraunem Strich. Man erhält dies meist nur aus den Mutterlaugen und es ließ sich nicht analysieren, da eine vollständige Trennung von den gelbgrünen Kristallen nicht möglich war.

Ein hellgrünes Chlorid kristallisiert aus der grünen Chloroformlösung beim Eindunsten im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Diese Form ist jedoch nur haltbar bei Gegenwart von etwas Chloroformdampf und Ausschluß von Wasser, anderenfalls bildet sich sehr rasch die gelbe Form.

Das grüngelbe Hydrat wurde bei 120° getrocknet; es gab ein Mol. Wasser ab und wurde dabei gelbbraun, nach dem Abkühlen aber rein gelb.

1,2504 g verloren 0,0708 g Ber. H_2O 5,57
Gef. H_2O 5,66.

Die wasserfreien Chloride lösen sich in verschiedenen Medien; die Farbe der Lösungen ist bei hinreichender Verdünnung in allen Fällen gelb, in konzentrierten Lösungen liegt sie zwischen dem Grüngelb der Chloroform- und dem Gelbbraun der wässerigen Lösung.

Daß diese verschiedenfarbigen Lösungen Mischfarben der Chromoisomeren enthalten, ließ sich auch indirekt nachweisen. Die gelbbraune Farbe der konzentrierten alkoholischen Lösung des Chlorides ließ sich auch herstellen durch Vermischen der grüngelben Chloroformlösung des Chlorides mit geringen Mengen der roten Chloroformlösung des Jodides, wodurch also Gelbbraun als Mischfarbe von viel grün und etwas gelb mit wenig rot erwiesen ist.

Das wasserfreie gelbbraune Bromid ist also ein derartiges festes Mischsalz aus gelber, grüner und wenig roter Form; das gelbgrüne Monohydrat ein Mischsalz von gelber

und grüner Form. Die Chloroformlösung des Bromides ist hellrot, enthält also überwiegend rotes Salz. In verdünnter Lösung ist die Farbe vorwiegend gelb; in konzentrierten Lösungen liegt sie in der Reihenfolge Wasser, Alkohol, Pyridin, Chloroform zwischen braun und hellrot.

Das Rhodanid, bisher noch nicht beschrieben, wird sowohl aus der alkoholischen Lösung von Phenylmethylakridol durch Zusatz wässeriger Rhodanwasserstoffsäure, als auch aus der wässerigen Lösung des sauren Sulfates durch Rhodanammonium zuerst als rein gelbe, voluminöse Masse gefällt, die aber schon beim Filtrieren und Trocknen dichter und dabei orange wird. Auch beim langsamen Abkühlen der gelben wässerigen Lösung kristallisiert es in orangen Prismen, beim raschen Abkühlen in gelben mikroskopisch kleinen Kristallen. Ob diese beiden Formen Chromoisomere sind, ist unentschieden, zumal auch die orange Form einen nur wenig dunkleren Strich liefert als die gelbe. Die Alkohollösung ist gelb, die Pyridin- und Chloroformlösungen sind hellrot; sie ergeben sämtlich ein und dasselbe feste Salz, das bis 110° gewichtskonstant bleibt. Analyse (S-Bestimmung im Rohr):

0,2669 g gaben 0,1867 g $BaSO_4$

$C_{21}H_{16}NS$ Ber. S 9,77
Gef. S 9,61.

Das Jodid konnte niemals anders als in der schon bekannten roten Form erhalten werden. Wasser, Alkohol, Acetonitril lösen gelb, konzentriert mit bräunlicher Farbe. Die Lösungen in Chloroform und Pyridin sind rot; bei größerer Verdünnung behält die Chloroformlösung diese Farbe, während die Lösung in Pyridin dann gelb wird.

Fluoride existieren von verschiedener Zusammensetzung; sie konnten jedoch nicht rein erhalten werden.

Ein gelbes Salz, annähernd von der Formel $C_{20}H_{16}NFl, 2HFl$ kristallisiert beim Verdunsten der Lösung von Phenylmethylakridol in wässeriger Flußsäure über Phosphorpentoxyd und gebranntem Kalk; es greift Glas an.

Auf obige Formel ber. Fl 17,36; gef. Fl 16,67.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol scheint vorwiegend ein Fluorid $C_{20}H_{16}NFl, HFl$, ein gelbes Salz, zu entstehen (ber. Fl 12,33; gef. Fl 14,90), während beim Erhitzen desselben Salzes Grünfärbung eintritt.

Vom Sulfit $C_{40}H_{32}N_2SO_3$ war die grüne Form bekannt, die rote und braune Form wurden für identisch gehalten. Es konnte noch eine gelbe Form erhalten und die braune Form als Mischsalz von grünem und roten Salz erwiesen werden.

Die gelbe Form konnte allerdings nie aus den gelben wässerigen Lösungen erhalten werden, aus denen nur die grüne Form kristallisierte, wohl aber aus den ebenfalls gelben Lösungen in Eisessig und Nitrobenzol durch Fällen mit Äther, sowie auch durch Befeuchten und Verreiben des gepulverten grünen Salzes mit Nitrobenzol auf dem Tonteller. Doch wurden die feinen, gelben Nädelchen meist, besonders in noch feuchtem Zustande, so rasch grün, daß sich keine zur Analyse genügenden Mengen erhalten ließen. Sie erwiesen sich aber dadurch sicher als die gelbe Form des Sulfites (und nicht etwa als das Sulfat), daß sie nicht nur qualitativ alle erwarteten Reaktionen zeigten, sondern auch, daß sie beim Befeuchten mit Äther sofort in die grüne Form übergingen.

Die tiefgrüne Form kristallisiert nie direkt aus der alkoholischen Lösung; die daraus erhaltenen schönen, fast schwarzgrünen Kristalle zeigen nicht einen rein dunkelgrünen, sondern einen mehr oder minder braungrünen Strich. Das reine Salz mit rein grünem Strich wird nur durch wiederholtes Befeuchten der fein gepulverten Kristalle

mit Äther erhalten. Es ist aber als solches nicht haltbar, sondern gibt nach dem Trocknen und längeren Aufbewahren im Gefäß wieder einen braungrünen Strich, ist also in ein Mischsalz übergegangen, wie auch die prächtigen, schwarzgrünen Kristalle aus Alkohol danach ein Mischsalz sein müssen.

Die rote Form, bisher nicht streng unterschieden von der braunen Form, scheidet sich aus der anfangs grünen Chloroformlösung des grünen Salzes in kleinen Blättchen ab; sie gibt einen roten Strich und unterscheidet sich von dem grünen, in Chloroform löslichen Salz durch eine so geringe Löslichkeit, daß sich das Chloroform nur gelb färbt. Pyridin lagert analog um, wirkt aber viel langsamer. Das „chloroformstabile" rote Salz ist aber als solches ähnlich veränderlich wie das „ätherstabile" grüne Salz. Denn die roten Kristalle zeigen nach längerer Aufbewahrung einen braunen Strich und zwar von derselben Farbe, wie nach längerem Aufbewahren auch das ätherstabile grüne Salz ihn zeigt. Damit ist also erwiesen: Außer dem gelben labilen Sulfit besteht ein gegen Äther stabiles grünes und ein gegen Chloroform stabiles rotes Salz. Letztere beiden verwandeln sich aber ohne ihre „Schutzflüssigkeiten" allmählich in das braune Sulfit, das demnach ein Mischsalz aus grünem und rotem Salz darstellt. Braun ist also auch nach diesem Befund die Mischfarbe der grünen und roten Salze.

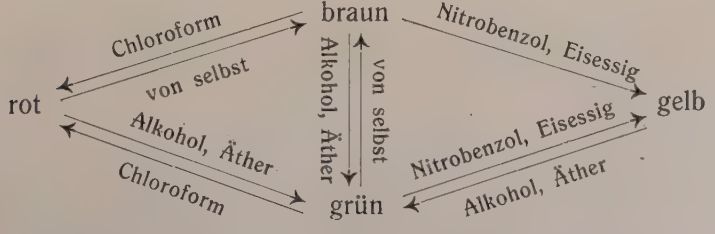
Das braune Mischsalz entsteht auch noch aus Phenylmethylakridol beim Überleiten von schwefliger Säure als braunes Pulver. Leitet man in die absolut alkoholische Lösung der Pseudobase völlig trockenes Schwefeldioxyd, so erhält man zuerst eine rote Lösung und aus dieser beim Eindunsten im trockenen Kohlensäurestrome das Mischsalz in fast schwarzen Kristallen mit rein braunem

Strich. Dagegen wird die absolut alkoholische Lösung beim Stehenlassen an der Luft rasch gelbgrün und ergibt dann ein mehr grünes Salz mit grünbraunem Strich.

Wie sehr die Natur der Lösungsmittel und bisweilen kleine Mengen von fremden Stoffen, namentlich Wasser, die Lage der Gleichgewichte und damit auch die Farbe der daraus kristallisierenden festen Sulfite beeinflußt, zeigen noch folgende Tatsachen:

Während gewöhnlicher, wasserhaltiger Äther ausschließlich das grüne Salz begünstigt, entsteht aus der Lösung des Phenylmethylakridols in absolutem Äther durch schweflige Säure das braune Mischsalz; ebenso wird letzteres Salz aus Essigesterlösung, dagegen das grüne Salz aus Benzollösung gefällt.

Eine Lösung des Sulfites in Eisessig[1]) ist in konzentriertem Zustande rot, verdünnt gelb gefärbt. Friert man die Lösungen aus, so erhält man im ersten Falle ein braunes, im zweiten ein gelbes Kryohydrat. Daß man je nach der Wahl des Lösungsmittels verschieden gefärbte Lösungen erhalten kann, war schon im allgemeinen Teile erwähnt worden; diese enthalten Gleichgewichte der gelben, roten und grünen Form. Am Schluß dieser Betrachtungen über das Sulfit seien die verschiedenen Umwandlungsmöglichkeiten der einzelnen Formen zusammengestellt.

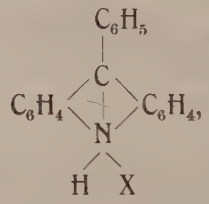


[1]) Eine Bestimmung des Molekularzustandes in Eisessig (und ebenso in Dichloräthylen) deutete auf weitgehende Spaltung.

Äthyl-, Benzyl-, und Allyphenylakridoniumsalze.

Die Jodide entstehen aus Phenylakridin und den entsprechenden Alkyljodiden, die sich jedoch sämtlich schwieriger als Jodmethyl addieren.

Die Jodide sind sämtlich, gleich dem Jodid der Methylreihe — mitunter etwas heller — rot; von den Chloriden wurde nur das der Äthylreihe dargestellt (durch Schütteln der alkoholischen Lösung des entsprechenden Jodides mit Chlorsilber) und zeigte, ebenso wie das Chlorid der Methylreihe, gelbgrüne Farbe. Daraus geht hervor, daß die Eigenschaften und besonders die Chromoisomerie der Alkylakridoniumsalze von der Natur und Größe des Alkyls kaum beeinflußt werden. Die weitere Untersuchung wurde deshalb abgebrochen. Wesentlich anders verhalten sich aber die aus Phenylakridin und Säuren gebildeten

2. Phenylakridoniumsalze 

die teilweise schon von Bernthsen[1]), aber natürlich ohne Rücksicht auf etwaige Farbverschiedenheiten, beschrieben worden sind.

Chlorid — gelbbraune Kristalle — durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung von Phenylakridin in Chloroform und Fällen mit Ligroin direkt erhalten, aus der Ätherlösung pulverig niedergefallen, ist dichroitisch, im durchfallenden Lichte grünlich erscheinend, löslich mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol, mit gelbbrauner Farbe in Chloroform. Es bildet mit letzterem ein bräunliches Additionsprodukt;

[1]) Ann. Chem. **224**, 17.

dieses zersetzt sich aber so rasch, daß eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Analyse:

0,2625 g gaben 0,1303 g AgCl.

Ber. Cl 12,27
Gef. Cl 12,18.

0,1649 g gaben 0,0820 g AgCl.
Gef. Cl 12,30.

Das Bromid, aus Bromwasserstoffsäure und alkoholischer Phenylakridinlösung erhalten, bildet braune Nadeln mit grünem Dichroismus; in Wasser, Alkohol ist es mit gelber, in Chloroform mit rötlicher Farbe löslich, deren Nüance sich auch durch Mischen von Chlorid- und Jodidlösung herstellen ließ.

Analyse:

0,2495 g gaben 0,1387 g AgBr.

Ber. Br 23,81
Gef. Br 23,65.

Das Jodid erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in eine Chloroformlösung des Phenylakridins und Fällung mit Äther oder Ligroin als gelbbraunes, also nicht rotes Pulver; es erscheint in dünnen Schichten gelbrot und schwach grün dichroitisch. Unabhängig davon, wie oft es zum Zwecke der Reinigung gelöst und gefällt wurde, enthielt es stets über $^1/_2$ % Jod zu wenig.

Analysen:

Ber. J 33,21

1. 0,3689 g gaben 0,2228 g AgJ. Gef. J 32,63
2. 0,2490 g „ 0,1503 g „ Gef. J 32,61
3. 0,3532 g „ 0,2137 g „ Gef. J 32,69
4. 0,2002 g „ 0,1208 g „ Gef. J 32,60.

Wasser und Alkohol lösen es mit gelber, Chloroform mit roter Farbe; letzteres gibt ein Anlagerungsprodukt — rubinrote Kristalle.

Analyse (getrocknet bei 70°):

0,1726 g verloren 0,0556 g.

Ber. Verlust (1 $CHCl_3$) 31,33

Gef. Verlust 32,21.

Das Perchlorat erhält man aus alkoholischer Lösung von Phenylakridin durch wässrige Überchlorsäure; es kristallisiert aus mit etwas Überchlorsäure versetztem Alkohol in gelbbraunen Nadeln, ist stark dichroitisch nach braungrün und liefert ein fast grünes Pulver. Je nach den Herstellungsbedingungen ist aber meist die Farbe der Kristalle und des Pulvers mehr oder weniger stark nach gelb zu verschoben.

Das Nitrat, aus Phenylakridin und Salpetersäure leicht darstellbar, kristallisiert sehr schön aus Alkohol in orangeroten Nadeln; in dünner Schicht sind sie orange und dichroitisch nach grün.

Analyse:

0,1695 g gaben 13,20 ccm N (15°; 752 mm)

$C_{19}H_{14}N_2O_3$: Ber. N 8,82

Gef. N 9,13.

In Wasser und Alkohol löst es sich gelb, in Chloroform gelbrot.

Saure Sulfate: Aus der roten Lösung von Phenylakridin in verdünnter Schwefelsäure kristallisiert kein einheitliches, sondern ein Gemisch von grünem und roten Salz. Diese beiden Formen erhält man am besten aus Alkohol:

a) Das rote Salz kristallisiert vorwiegend aus nur schwach saurer alkoholischer Lösung,

b) das grüne Sulfat vorwiegend aus stark saurer Lösung, doch erscheinen beide Salze meist nebeneinander, ihre Kristalle sind sogar oft miteinander verwachsen und bilden ebenso manchmal Mischkristalle, derart, daß das Ende der grünen Kristalle dreieckige Einwachsungen der roten Form zeigt.

Analysen:

Ber. SO_4 27,27

Rotes Salz 0,3267 g gaben 0,2177 g $BaSO_4$. Gef. SO_4 27,41

0,2802 g „ 0,1845 g „ Gef. SO_4 27,09

Grünes Salz 0,1939 g „ 0,1282 g „ Gef. SO_4 27,20.

Beide Sulfate sind demnach von gleicher Zusammensetzung; sie behalten auch beide bis 140° ihre Farbe und ihr Gewicht unverändert. Beide Sulfate verändern sich mit der Zeit, indem sich an der Oberfläche etwas einer gelben Form mit gelbem Strich bildet; eine Gewichtsänderung wurde dabei nicht beobachtet. Die Bildung dieser gelben Form geht jedoch so langsam und in so geringer Menge vor sich, daß Analysen nicht ausgeführt werden konnten.

b) Molekulargewichte der Akridoniumhaloide.

Bei den Bestimmungen von Molekulargrößen in Chloroform zeigte besonders das N-Methylphenylakridoniumjodid im Anfange große Siedepunktsschwankungen, die sich jedoch auf den im Chloroform enthaltenen Alkohol zurückführen ließen und das oben angegebene Reinigungsverfahren veranlaßten. Nach dieser Beobachtung wurden auch alle Leupoldschen Messungen wiederholt und teilweise insofern berichtigt, als die Molekulargewichte in ganz reinem Chloroform meist höher gefunden wurden.

Ebullioskopische Bestimmung in Pyridin[1]) (K = 2950).

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	M.-G.
Phenylmethyl-akridoniumjodid	19,71	0,3325	0,122°	408
Lösung tiefrot		0,2595	0,102°	381
M.-G. ber. 397				

Die Lösung wurde dann über Kali verdunstet; Phenylakridin war darin nicht nachweisbar, also keine Zersetzung eingetreten.

Ebullioskopische Bestimmungen: Chloroform (K = 3900).

	L	s	Δ	M.-G.	Berechnet für:
N-Methylphenyl-akridoniumchlorid		0,2905	0,054°	599	dimolekular 611
Lösung grüngelb	35,0	0,3190	0,053°	671	
M.-G. ber. 306		0,6160	0,084°	817	trimolekular 917
N-Methylphenyl-akridoniumbromid	22,2	0,5577	0,124°	790	dimolekular 700 trimolekular 1050
Lösung hellrot					
M.-G. ber. 350					
N-Methylphenyl-akridoniumrhodanid	22,2	0,2263	0,037°	1075	trimolekular 984
Lösung rot		0,5175	0,056°	1405	tetramolekular
M.-G. ber. 328					1312
N-Methylphenyl- 1) akridoniumjodid		0,4263	0,036°	2080	
	22,2	0,4185	0,04°	1952	[2]) pentamolekular
Lösung tiefrot	22,2	0,7010	0,055°	2280	1985
M.-G. ber. 397 2)	22,2	0,6310	0,058°	1911	
3)		2,172	0,183°	2085	

[1]) Reinigung nach Walden, Z. physik. Chem. **55**, S. 322.

[2]) Berechnet auf die ganze Menge ergibt sich als Molekulargewicht 2073.

	L	s	Δ	M.-G.	Berechnet für:
Phenylakridoniumchlorid	30,0	0,135	0,047°	374	dimolekular 584
Lösung gelbbraun		0,192	0,065°	384	
M.-G. ber. 292					
Phenylakridoniumjodid	22,2	0,2808	0,089°	555	dimolekular 766
Lösung hellrot		0,2457	0,086°	502	
M.-G. ber. 383					

Kryoskopische Bestimmungen in Phenol K = 7200 Schmp. 39°.

	L	s	Δ	M.-G.	M.-G. ber.
Phenylmethylakridoniumrhodanid 1)	12,4	0,1190	0,233°	297	328
Lösung gelblich 2)	12,65	0,2010	0,322°	355	
Phenylmethylakridoniumjodid	13,02	0,1220	0,182°	371	397
Lösung gelb, konz.		0,1905	0,254°	415	
gelbbraun		0,1850	0,235°	435	
		0,1915	0,243°	436	

Die Bestimmungen der Phenylakridoniumsalze wurden mit einer Phenylakridinlösung in Chloroform ausgeführt; es wird so die Spaltung in Säure und Base verhindert. So wurden sogleich konstante Anfangswerte erhalten; die Endwerte stimmten mit den ohne Phenylakridinzusatz erhaltenen überein. Schwankende Anfangswerte, insbesondere bei Salzen von hoher Molekulargröße, wurden zum Teil dadurch korrigiert, daß ihr Wert mit dem folgenden als Ganzes berechnet wurde.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen neben den verschiedenen Lösungsfarben kurz wieder:

Lösungsmittel	N-Methylphenylakridonium-				Phenylakridonium-	
	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid	Chlorid	Jodid
Chloroform	*grüngelb* 2—3fach molar	*hellrot* 2—3fach molar	*rot* 3—4fach molar	*tiefrot* 5fach molar	*gelbbraun* 1—2fach molar	*hellrot* 1—2fach molar
Pyridin	grünbraun	gelbrot	hellrot	tiefrot 1fach molar	—	—
Phenol	braun	braun	braunorange 1fach molar	rotbraun 1fach molar	hellrot	rot

Wie man aus diesen Molekulargewichtsbestimmungen an Akridoniumhaloiden und den früher mitgeteilten an Alkylammoniumhaloiden ersieht, sind die Molekulargewichte ein und desselben Salzes je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden. Daß die Farbe vom Assoziationszustande nicht abhängt, zeigt sich ebenfalls deutlich, da das N-Methylphenylakridoniumjodid in der tiefroten Chloroformlösung pentamolekular, in der ebenfalls tiefroten Pyridinlösung, aus der es beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert hinterbleibt, monomolekular gelöst ist; es können daher auch monomolekulare Akridoniumsalze rote Farbe besitzen.

Man sieht außerdem durch die große Variabilität der Molekulargrößen aller Ammoniumhaloide, die je nach der Natur der Anionen und Kationen und vor allem der Lösungsmittel sehr stark, von monomolekularen bis pentamolekularen Formen wechseln, daß diese Variabilität nur als Wechsel der Assoziation aufgefaßt werden kann.

In Phenol sind alle Salze monomolekular, desgleichen in Pyridin auch nach den Versuchen Waldens[1]); in Chloro-

[1]) Z. physik. Chem. **55**, S. 332 (1906).

form sind sie stark assoziiert und zwar die Salze der quaternären Basen (Methylphenylakridonium-, Tetraakylammoniumhaloide) stärker als die der tertiären Basen (Phenylakridonium-, Trialkylammoniumhaloide) und die Jodide wieder stärker als die Chloride. Der Assoziationsgrad wurde bei den aliphatischen Ammoniumhaloiden und den Akridoniumhaloiden etwa von derselben Größe gefunden, wie folgende Übersicht erkennen läßt:

Tetrapropylammonium-chlorid di- bis trimolekular	N-Methylphenylakridonium-chlorid di- bis trimolekular
Tetrapropylammonium-jodid pentamolekular	N-Methylphenylakridonium-jodid pentamolekular
Triäthylammoniumchlorid mono- bis dimolekular	Phenylakridoniumchlorid mono- bis dimolekular

c) Optisches Verhalten der Akridoniumsalze.

Das optische Verhalten wurde durch Extinktionsmessungen und spektroskopische Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums geprüft.

Die Extinktionsmessungen wurden mit dem Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer vorgenommen, wobei als Lichtquelle eine Quecksilberbogenlampe diente. Die Extinktionskoeffizienten wurden für Gelb ($\lambda = 578$) und Grün ($\lambda = 546$) bestimmt; Temperaturschwankungen von gewöhnlicher Temperatur bis auf etwa 30° beeinflußten die Resultate nicht. Die angegebenen Zahlen bedeuten die Molekularextinktion.

$$M.\text{-}E = \frac{\text{Extinktionskoeffizient (E)}}{\text{Konzentration (C)}}.$$

Die optischen Untersuchungen von Hantzsch und Leupold[1]) an Akridoniumsalzen sind wegen ihrer starken Absorption in sehr verdünnten Lösungen ausgeführt worden und ergaben alsdann die Gültigkeit von Beers Gesetz; da jedoch in so verdünnten Lösungen die Molekulargrößen nicht bekannt und nicht bestimmbar sind, so ist man nicht sicher, ob die von den genannten Autoren festgestellte optische Verschiedenheit derartiger Chlorid- und Jodidlösungen auf Verschiedenheiten der Molekulargrößen d. h. des Assoziationsgrades, zurückzuführen ist oder nicht.

Deshalb wurden Untersuchungen an konzentrierteren Lösungen ausgeführt; es war dies nur in Gelb und Grün möglich, da Blau viel zu stark absorbiert.

Hierbei ergab sich, daß selbst die Absorption in Phenol (versetzt zur Verflüssigung mit 20% Benzol), in dem die Haloide monomolekular gelöst sind, für Chlorid und Jodid wesentlich verschieden ist, wie folgende Tabelle zeigt:

N-Methylphenylakridoniumchlorid- und Jodid M-E. in Phenol + 20% Benzol bei ca. 25°.

	V.	Schichtdicke	$\lambda = 578$ (Gelb)	$\lambda = 546$ (Grün)
Chlorid	$^n/_{10}$	1 cm	14,2	17,5
Jodid	$^n/_{10}$	2 cm	6,2	7,1

Wie schon hieraus zu folgern ist, daß dieses Chlorid und Jodid Lösungen verschiedenartiger Gleichgewichte von Chromoisomeren enthält, so wird dies für ein und dasselbe Salz in ein und demselben Lösungsmittel noch viel schärfer dadurch bewiesen, daß derartige Lösungen in konzentriertem Zustande dem Gesetz von Beer nicht folgen und zwar ganz unabhängig davon, daß in den betreffenden Lösungsmitteln

[1]) Berl. Ber. **42**, S. 83 (1909).

(Phenol, Chloroform, Pyridin) die Salze sehr verschieden assoziiert sind.

Dies zeigen die folgenden Tabellen:

V	N-Methylphenyl-akridoniumchlorid		N-Methylphenyl-akridoniumjodid	
	$n/_{10}$	$n/_{50}$	$n/_{10}$	$n/_{50}$
Schichtdicke	1 cm	5 cm	2 cm	5 cm
$\lambda = 578$ (gelb)	14,2	11,3	6,2	13,1
$\lambda = 546$ (grün)	17,5	14,2	7,1	15,5

M.-E. von N-Methylphenylakridoniumjodid in Chloroform.

V	$n/_{10}$	$n/_{20}$	$n/_{40}$	$n/_{50}$	$n/_{200}$	$n/_{500}$
Schichtdicke	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	2,0
$\lambda = 578$ (gelb)	137	137	—	—	198	205
$\lambda = 546$ (grün)	—	—	387	381	—	400

M.-E. von N-Methylphenylakridoniumjodid in Pyridin.

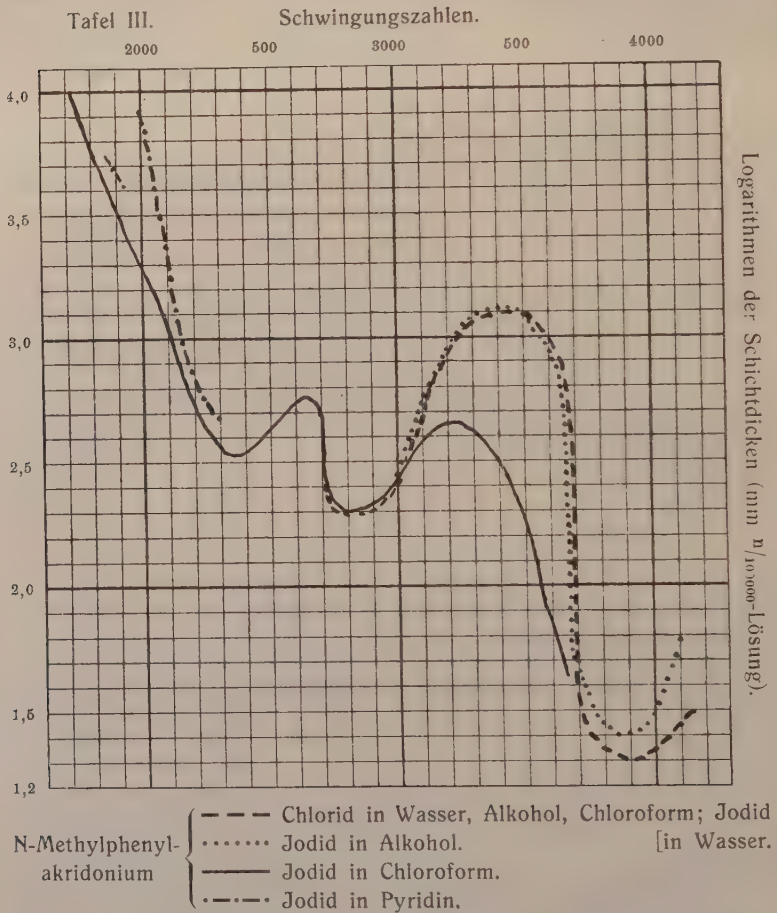
V	$n/_{20}$	$n/_{30}$	$n/_{10}$	$n/_{150}$	$n/_{200}$	$n/_{300}$
Schichtdicke	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	2,0
$\lambda = 578$ (gelb)	195	—	—	133	136	—
$\lambda = 546$ (grün)	334	337	329	222	207	170

Alle diese verschiedenfarbigen Lösungen enthalten also Gleichgewichte von mindestens zwei Chromoisomeren, die sich mit der Konzentration verschieben.

Je verdünnter die Lösungen werden, um so mehr streben die Molekularextinktionen einem Grenzwert zu, der einem nunmehr praktisch nicht mehr veränderlichen Gleichgewicht

entspricht; in Übereinstimmung damit gilt in den von Hantzsch und Leupold untersuchten verdünnten Lösungen Beers Gesetz.

Tafel III.



Die optische Identität der Lösungen dieser Haloidsalze bei großen Verdünnungen ließ sich noch genauer nachweisen durch photographische Aufnahmen im Ultraviolett. Wie auf der beigefügten Kurventafel III ersichtlich ist, sind

von den Salzen des N-Methylphenylakridoniums das Chlorid in Wasser, Alkohol und Chloroform, sowie das Jodid in Wasser optisch völlig identisch. Das Jodid in Alkohol zeigt bereits kleine Abweichungen, die aber, wenigstens im Ultraviolett, nicht aber im sichtbaren Spektralgebiet, nahe an der Grenze der Versuchsfehler liegen. Wesentlich anders absorbiert aber das Jodid in Chloroform auch in großer Verdünnung. Diese Verschiedenheit kann nach den zuvor angegebenen Kurven nicht auf die Wirkung des Jodes oder des Chloroforms allein zurückgeführt werden, da ja das Chlorid in Chloroform und das Jodid in Wasser dieselbe Absorption zeigten. Die beobachtete Abweichung kann daher nur durch eine Wechselwirkung des Jodides mit dem Chloroform bedingt sein, mithin ist hier möglicherweise eine Beeinflussung durch die Assoziation vorhanden. Eine ganz ähnliche Beobachtung war, wie schon früher angegeben, bei den aliphatischen quaternären Ammoniumjodiden nachzuweisen; die Chloroformlösung des Tetrapropylammoniumjodides zeigte eine viel stärkere Absorption gegenüber der von Alkohol und Wasser, die nahe zusammenliegen. Auch diese Abweichungen können höchstens durch die Verschiedenheit der Assoziation in den Lösungen erklärt werden.

Wenn daher auch die Unstimmigkeiten von Beers Gesetz mit der Assoziation nicht zusammenhängen, so kann doch vielleicht die Abweichung der Absorption im Ultraviolett auf Assoziation zurückgeführt werden.

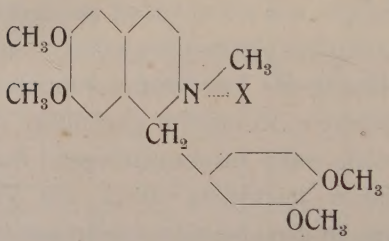
Die Kurven der Chloroform- und Pyridinlösung des Jodides im sichtbaren Teile des Spektrums sind nach Tafel III einander sehr ähnlich, in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Molekularextinktionen; ob die noch vorhandene geringe Verschiedenheit durch Assoziation bedingt ist, läßt sich nicht entscheiden, auch konnte die Pyridinlösung

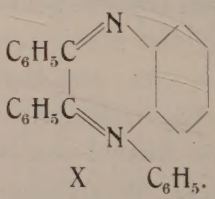
wegen zu starker Eigenabsorption des Pyridins nicht im Ultraviolett untersucht werden.

Die konzentrierten Lösungen des Chlorids in Alkohol und Chloroform erscheinen bereits dem Auge so deutlich verschieden, daß auf Extinktionsmessungen verzichtet werden konnte.

Salze des Akridins wurden flüchtig untersucht und zeigten die gleichen Eigenschaften, wie die Salze des Phenylakridins.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch einige den Alkylakridoniumsalzen verwandte Salze quaternärer ungesättigter Ammoniumbasen ähnlich untersucht werden sollten, nämlich die Salze des Methylpapaverins und die aus Benzil und Orthoamidodiphenylamin entstehenden Azoniumsalze der Formel:





Erstere zeigten aber kein auffälligen Farbunterschiede; letztere waren sehr unbeständig, deshalb wurden beide Salzreihen nicht genauer untersucht.

Lebenslauf.

Der Verfasser voranstehender Arbeit, Oswald Kurt Hofmann, evang. luth. Konfession, wurde am 11. April 1884 als Sohn des Kaufmann Gustav Richard Hofmann in Dresden geboren. Von 1890—1894 besuchte er die Bürgerschule in Dresden und Gemeindeschule in Dresden-Plauen, von Ostern 1894 ab das Annenrealgymnasium in Dresden, das er 1900 mit dem Einjährigenzeugnis verließ. Von da ab bis 1903 war er in Löbau i. S., 1903—1904 in Dresden und Hannover in der Apotheke tätig. Im Wintersemester 1904/1905 bezog er die Leipziger Universität und legte daselbst im November 1906 die Staatsprüfung als Apotheker ab; er ist bis jetzt ständig da immatrikuliert gewesen.